

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01C 7/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00801398.5

[43] 公开日 2002 年 7 月 17 日

[11] 公开号 CN 1359526A

[22] 申请日 2000.6.15 [21] 申请号 00801398.5

[30] 优先权

[32] 1999.7.13 [33] DE [31] 19932545.6

[86] 国际申请 PCT/DE00/01990 2000.6.15

[87] 国际公布 WO01/04915 德 2001.1.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.13

[71] 申请人 罗伯特·博施有限公司

地址 德国斯图加特

[72] 发明人 德特勒夫·海曼 贝恩德·赖因施
亚历山大·比朔夫 于尔根·维尔纳
洛塔尔·迪尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

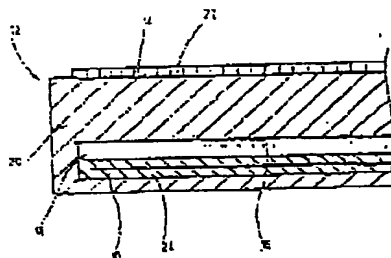
代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 导热体特别是用于测量传感器的导热体及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于测定内燃机废气中至少一种气体组份的导热体,特别是用于测量传感器的导热体,其中该导热体由金属陶瓷构成,并含有铂和至少一种金属氧化物;本发明还涉及一种制备用于测量传感器中、测定氧的浓度特别是内燃机废气中氧的浓度的导热体的方法,其中,形成导热体的、包含铂粉末和金属氧化物粉末的糊状物被涂覆在陶瓷膜上,然后进行烧结。在金属陶瓷中要加入至少两种其它的贵金属。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

01.03.14

权利要求书

1、一种用于测定内燃机废气中至少一种气体组份的导热体，特别是用于测量传感器的导热体，其中该导热体由金属陶瓷构成，并含有铂和至少一种金属氧化物，其特征在于，在该金属陶瓷中加入了至少两种其它的贵金属。

2、如权利要求 1 所述的导热体，其特征在于，所说其它的贵金属选自 Pd、Rh、Au、Ag 和 Ir 中。

3、如前述权利要求之一所述的导热体，其特征在于，所说金属陶瓷具有如下组成：

(a) 0.5~50wt%的金属氧化物；

(b) 35~95wt%的铂；

(c) 0.5~30wt%的至少两种其它的贵金属

其中，上面所述的量是相对于组份(a)、(b)和(c)的总量而言。

4、如前述权利要求之一所述的导热体，其特征在于，所说铂和其它的贵金属以均相合金存在。

5、如权利要求 1~3 之一所述的导热体，其特征在于，所说铂和其它的贵金属以多相合金存在。

6、如权利要求 3 所述的导热体，其特征在于，所说金属氧化物为氧化铝。

01.03.14

7、如权利要求 3 所述的导热体，其特征在于，所说金属陶瓷的组成为：6.6wt%的 Rh、3.3wt%的 Au、2wt%的 Al_2O_3 和 88.1wt%的 Pt。

8、如权利要求 3 所述的导热体，其特征在于，所说金属陶瓷的组成为：6.6wt%的 Rh、3.3wt%的 Au、9.4wt%的 Al_2O_3 和 80.7wt%的 Pt。

9、一种制备用于测量传感器中、测定氧的浓度特别是内燃机废气中氧的浓度的导热体的方法，其中，形成导热体的、包含铂粉末和金属氧化物粉末的糊状物被涂覆到陶瓷膜上，然后进行烧结，其特征在于，所说糊状物至少包含两种其它的贵金属或一至少三元的铂—贵金属合金，选择烧结温度至少取决于贵金属或铂—贵金属合金的熔融温度中的一个。

10、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，烧结是在烧结炉中进行的，而且在烧结过程中，在所说陶瓷膜的区域进行空气交换。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所说烧结炉中有一冷凝区，在该区域中沉积气态贵金属。

12、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，在烧结过程中，所说烧结炉在陶瓷膜区域具有温度梯度，而且在形成导热体（10）的糊状物的区域内温度最低。

13、如权利要求 9~12 之一所述的方法，其特征在于，将粉末状的贵金属加入到糊状物中。

01.03.14

14、如权利要求 9~12 之一所述的方法，其特征在于，通过化学方法或磨碎将贵金属涂覆到铂粉末颗粒的表面。

15、如权利要求 9~12 之一所述的方法，其特征在于，铂和贵金属以粉末状的三元铂—贵金属合金的形式加入到糊状物中。

01.03.14

说明书

导热体特别是用于测量传感器的导热体及其制备方法

本发明涉及一种具有权利要求 1 和 9 上位概念所述特征的导热体 (Heizleiter) 及其制备方法, 特别是用于测量传感器 (Messfühler) 的导热体及其制备方法。

技术背景

上述领域的导热体是已知的, 而且在测量传感器的预定运行温度下使用。这样的测量传感器最好具有分层结构, 而且各个层可通过丝网印刷 (Siebdruck)、层压 (Laminieren)、冲压 (Stanzen)、烧结或类似的技术得到。如果测量传感器用于测定内燃机 (Verbrennungskraftmaschine) 废气中氧的浓度, 那么它就基本上具有下列特征:

在测量传感器的表面有一测量电极, 如果需要的话还可覆盖一多孔的防护层。在测量电极的下面有一层固体电解质, 之后是参比电极。参比电极位于参比气体通道 (Referenzgaskanal) 之上, 该参比气体通道充有参比气体。为了使传感器元件 (Sensorelement) 达到预定的温度, 在参比气体通道之下设置一导热体, 如果需要的话, 该导热体周围可包覆电绝缘体。通常, 电极和导热体是通过烧结金属氧化物粉末的混合物和金属粉末而制得的 (金属陶瓷, Cermet)。

在制备这样的测量传感器时必须注意, 测量电极和参比电极要具有足够的孔隙率 (Porosität), 因为——在这些情况下未对这样测量传感器的作用机制 (Funktionsweise) 进行进一步地探讨——要发挥其功能必须有足够大的三相接触界面。为了避免测量电极和参比电极的紧密烧结

01.03.14

(Dichtsintern, 较小的孔隙率), 必须选择相应较低的烧结温度。

在另一方面, 导热体必须具有足够的电流容量 (Stromtragfähigkeit)。导热体孔隙率越小, 该电流容量就越适宜。因而制备导热体时优选采用尽可能高的烧结温度。

通常, 已知的导热体由铂和金属氧化物如氧化铝组成的金属陶瓷构成。从美国专利 US5,787,866 中可知, 采用含有铂和另外选自 Rh、Pd、Ir、Ru 和 Os 的贵金属的导热体, 可以提高其抗腐蚀的能力。因为测量电极和参比电极也优选采用铂作为金属组份, 所以烧结温度只能在孔隙率的两个目标位之间选取一折衷点。

已知的导热体的另一个缺点是, 由于铂的氧化和凝结 (Koagulation), 其运行稳定性不够。这样的老化过程能够导致测量传感器的完全报废。

再一个缺点是, 通过烧结制备已知的导热体时, 很难控制烧结炉中不可避免的温度波动以及温度处理持续时间对导热体电阻的影响。

本发明的优点

按照本发明, 上述的缺点可以通过具有权利要求 1 所述特征的导热体以及具有权利要求 9 所述特征的制备如此导热体的方法加以克服。通过在金属陶瓷中加入至少两种其它的贵金属, 一方面可以选择较低的烧结温度, 在此温度下导热体就可具有足够低的孔隙率, 另一方面可以克服烧结炉中温度波动的影响。而且, 这样的导热体受氧化反应的影响基本上很低, 因而具有较长的寿命。

特别优选的是所述其它的贵金属选自 Pd、Rh、Au、Ag 和 Ir, 这样, 金属陶瓷所具有的组成为:

- (a) 0.5~50wt%的金属氧化物;
- (b) 35~95wt%的铂;
- (c) 0.5~30wt%的其它的贵金属

01.03.14

其中，上面所述的量是相对于组份(a)、(b)和(c)的总量而言。就导热体的电阻和其制备而言，特别有利的金属陶瓷的组成为：6.6wt%Rh、3.3wt%Au、88.1wt%Pt 和 2wt%Al₂O₃，或者为 6.6wt%Rh、3.3wt%Au、80.7wt%Pt 和 9.4wt%Al₂O₃。

烧结方法的设置和/或制备金属陶瓷时所用金属的性质，有可能影响金属组份在金属陶瓷中的分布。所以可以设想，可以如此制备目的产物金属陶瓷，使得在该产物中存在铂和其它贵金属的多相合金。使用这样的方法又可影响导热体的电阻。

另外，选择制备导热体所必需的方法措施时，可以优选安排利用铂—贵金属合金的方法。贵金属在烧结过程中由于其较高的蒸气压，也会沉积在测量电极和参比电极上。由于贵金属常常具有较高的 CO 亲和力，因而导致测量传感器测量值的偏差。一方面，当维持足够大的空气交换如通过鼓风机，可以避免在烧结炉中烧结时出现上述情况。因而，有利的方式是，在烧结炉中贵金属的冷凝区中通入空气。

另一方面，烧结炉可以如此设置，使得炉中传感器元件内存在一温度梯度。为此，测量传感器在烧结炉中可以这样放置，使导热体出现在最低温的区域中，贵金属的冷凝只在这一区域内进行。

本发明其它优选的设置见在从属权利要求中所述的其余特征。

附图

下面借助于附图对本发明的实施方案进行进一步地解释，图中用一断层示意图示出了测量传感器 12。

实施方案的描述

测量传感器 12 具有一导热体 10，该导热体被电绝缘体 24 所包围。测量传感器 12 还具有一个测量电极 14，它可任选地涂覆一多孔的防护层

01.03.14

22. 在测量电极 14 之下有一固体电解质层 20, 之后是参比电极 16。参比电极 16 又位于充满参比气体的参比气体通道 18 之上。

通常, 这样的测量传感器 12 可以测定氧的浓度, 特别是内燃机废气中氧的浓度。为此, 可将废气中氧含量在测量电极 14 上所显示的电势, 与参比电极 16 上的电势进行比较。参比电极上 16 的电势取决于参比气体中氧的浓度、温度以及其它因素。通过导热体 10 可以调节温度。

这样的测量传感器 12 的作用机制是已知的, 为此, 为了上下联贯只在此提醒: 测量电极 14 和参比电极 16 必须具有足够的孔隙率, 以便得到足够大的三相接触界面。在三相接触界面的区域中, 可简单地进行测量电极 14 和参比电极 16 的电势调节。

另外, 为了维持导热体 10 足够的电流容量, 必须使其孔隙率尽可能低。孔隙率基本上由烧结温度的高低来控制。高的烧结温度将导致导热体 10 以及电极 14、16 的紧密烧结。

测量传感器 12 优选为层状结构, 其各个层可由丝网印刷、层压、冲压、烧结或类似的技术得到。采用丝网印刷技术时, 将糊状物(Paste)涂覆于陶瓷膜(Keramikfolie)上, 然后烧结, 即可得到各个层。电极 14、16 和导热体 10 是由金属陶瓷构成的层制得, 其中用金属氧化物作为支架(Stuetzgeruest), 而用金属作为导体。把要制备所需层的、由金属粉末和金属氧化物粉末构成的糊状物涂覆于载体之上, 然后烧结。在已知的测量传感器 12 中, 用铂作为导热体 10 和电极 14、16 的金属, 而在导热体 12 中优选使用氧化铝作为其陶瓷材料。在电极 14、16 中用 ZrO_2 作为陶瓷材料。

将至少两种其它的贵金属混入到要制备导热体 10 的糊状物中, 这样导热体 10 的紧密烧结可在比只使用纯铂时更低的烧结温度下实现。烧结之后, 存在一至少三元的铂—贵金属合金。

01.03.14

其它的贵金属可选自 Pd、Rh、Au、Ag 和 Ir。金属陶瓷的组成应为:

(a) 0.5~50wt%的金属氧化物;

(b) 35~95wt%的铂;

(c) 0.5~30wt%的其它的贵金属。

其中上述的量是相对于各组份总量而言。例如, 组成为 88.1wt%Pt、2wt% Al_2O_3 、6.6wt%Rh 和 3.3wt%Au 的金属陶瓷, 其电阻为 3.6Ω 。将 Al_2O_3 组分的量提高到 9.4wt%, 并将 Pt 组份的量降低到 80.7wt%, 则其电阻上升到 9Ω 。

金属陶瓷中金属氧化物组份特别是氧化铝的含量为 0.5~50wt%。结果表明, 陶瓷材料组份含量的提高, 与导热体 10 电阻的提高无关, 合金化 (Zulegieren) 额外提高了电阻。

在本发明的方法中, 贵金属可以用各种方法加入。只要可能, 它可以直接以粉末的形式掺混到糊状物中。另外, 可以使用已经用贵金属预合金化的铂粉末, 或者如通过化学过程或磨碎在铂粉末颗粒 (Koenner) 上涂盖一层贵金属。后者的方法可以做到, 在烧结过程中只在颗粒的接触区域形成优选的、低熔融的合金, 从而在烧结后全部成为多相的、至少三元的铂—贵金属合金。如果所用的贵金属能够降低温度系数, 从而在给定的热应力下在传感器元件探头 (Sensorelementspitze) 处只有较低的热效率, 那么这会特别有利。通过使用多相的铂—贵金属合金, 可以最大程度地避免这种效应。

在制备导热体 10 的过程中, 特别是在烧结炉中, 选择烧结温度时, 至少取决于贵金属或铂—贵金属合金的熔融温度中的一个。因为这些温度比铂的熔融温度低, 因而在基本上较低的温度下就已经发生了导热体的紧密烧结。由于温度较低, 这样就可以避免现有测量电极 14 和参比电极 16 的孔隙率损失。

010014

在烧结过程中，某些所用的贵金属，由于较高的蒸汽压而部分地转移到气相中。形成的贵金属蒸气又会在测量传感器 12 的不同区域内冷凝。这发生在测量电极 14 的区域、参比电极 16 的区域以及其它的区域。由于贵金属，例如金，对于象一氧化碳这样的气体具有很高的亲和力，它会导致电极 14 和 16 的表面被涂盖，而这又导致测量电极 12 的测量结果不准确。

可以采用两种方式避免这样的电极中毒。一种方式是在烧结过程中在载体区域产生足够大的空气交换。例如，可以借助一适当的鼓风机在烧结炉中完成该过程。在这样的情况下，优选的方式是烧结炉配备一冷凝区域，在冷凝区域中沉积气态的贵金属。

另一种方式是烧结炉如此设计，使得在烧结过程中烧结炉于陶瓷膜的区域内具有一温度梯度，其中在形成导热体 10 的糊状物的区域内温度最低。总之，通过这两种方法可以避免气态贵金属在测量电极 14 和参比电极 16 的区域内冷凝。

01.03.14

说明书附图

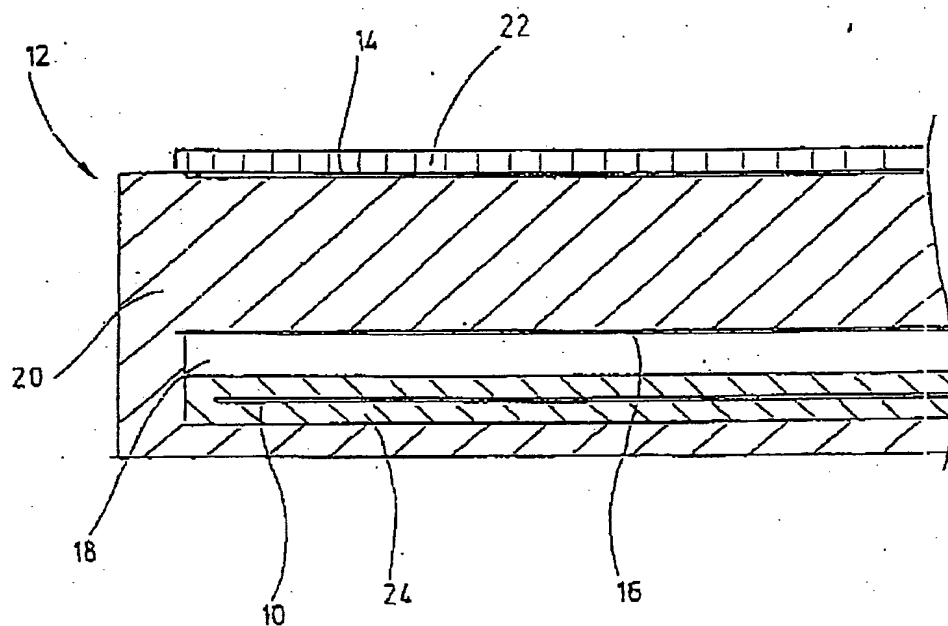


图 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.